

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-80529

(P2002-80529A)

(43)公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 8/30

C 08 L 21/00

23/26

識別記号

F I

テーマコード(参考)

4 J 0 0 2

4 J 1 0 0

C 08 F 8/30

C 08 L 21/00

23/26

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-131579(P2001-131579)

(22)出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(31)優先権主張番号 特願2000-196213(P2000-196213)

(32)優先日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 芦浦 誠

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリマー

(57)【要約】

【課題】通常の熱可塑性樹脂の成形温度で流動性を示すとともに、常温では安定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマーの提供。

【解決手段】カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー、あるいはエチレン-プロピレン共重合体(EPM)、エチレン-ブテン共重合体(EBM)またはエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)、若しくはブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴム含有基を主鎖としカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー。

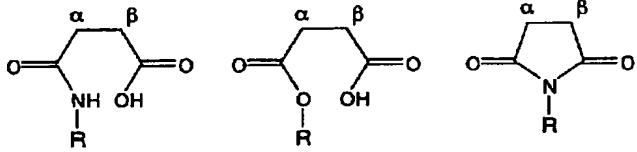
【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマー。

【請求項2】ジエン部分が5mol%以下のエラストマーを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマー。

【請求項3】エチレン-プロピレン共重合体(EPM)、エチレン-ブテン共重合体(EBM)またはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマー。

【請求項4】ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを*



(1)

(2)

(3)

ここで、Rは含窒素複素環を表す。

【請求項8】前記含窒素複素環が5員環、または6員環である請求項7に記載の熱可塑性ポリマー。

【請求項9】前記熱可塑性ポリマーのガラス転移点(Tg)が25°C以下である請求項1~8のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

【請求項10】環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーと、含窒素複素環化合物とを、前記含窒素複素環化合物が前記環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、請求項1~9のいずれかに記載の熱可塑性ポリマーの製造方法。

【請求項11】請求項1~9のいずれかに記載の熱可塑性ポリマーを含有するゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマー、その製造方法、およびそれを用いた組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年環境保護や省資源等の立場から使用済み材料の再利用が望まれている。加硫ゴムは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合架橋のために再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、加熱溶融により

* 主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマー。

【請求項5】前記含窒素複素環が5員環または6員環である請求項2~4のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

【請求項6】前記カルボニル含有基がアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種である請求項1~5のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

【請求項7】前記側鎖は、 α 位または β 位で主鎖に結合する式(1)、(2)、(3)の少なくとも1種である請求項1~6のいずれかに記載の熱可塑性ポリマー。

【化1】

容易に成形加工することができる。このような熱可塑性ポリマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分(ソフトセグメント)の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

【0003】かかる課題に対し、本発明者らは先に、水素結合を形成しうる反応部位を有するエラストマーと、このエラストマーの反応部位と水素結合を形成しうる反応部位を有する化合物とを含有するエラストマー組成物が、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができるを開示した(特開平11-209524号公報)。該エラストマー組成物は、変性を受けていないオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂の成形温度で充分に溶融流動性を示すことができ、低温では架橋形成により優れた破断強度などの機械的強度を有し、温度変化により架橋形成および架橋解離(軟化)を繰り返し再現できる。このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は極めて高く、さらに高い架橋強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料が期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、通常の熱可塑性樹脂の成形温度で充分に溶融流動性を示すとともに、常温では安定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により硬化および流動化を繰り返し再現しうる熱可塑性ポリマーを提供することを目的とする。

【0005】

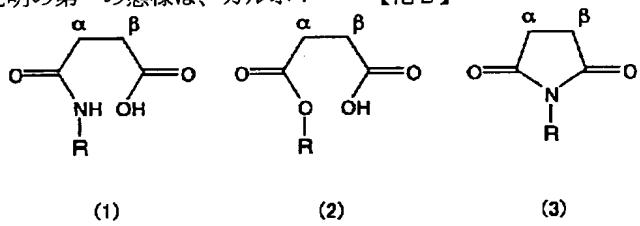
【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、エラストマー性ポリマーを主鎖とし、その側鎖に、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを有することにより、架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有しており、120°C程度で容易に軟化することができ、しかも架橋形成および架橋解離を繰り返し行っても物性が低下せず、リサイクル性を付与できることを見出した。また、エラストマー性ポリマーとしてジエン部分が5mol%以下の中柔軟性ポリマー、例えばEPM、EBMまたはEPDM、あるいはブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用い、側鎖に特定の割合でカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを有していれば、該環状複素環含有基の環員数に関わらず、5員環状でなくても、優れた機械的強度、およびリサイクル性を付与できることを見出した。なお、ここでのmol%とは、ポリマーを形成しているモノマーユニットを基準とした値を示す。

【0006】すなわち、本発明の第一の態様は、カルボ*

* ニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマーである。本発明の第二の態様は、ジエン部分が5mol%以下のエラストマーを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。本発明の第三の態様は、エチレンープロピレン共重合体(EPM)、エチレンーブテン共重合体(EBM)またはエチレンープロピレンジエン共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。また、本発明の第四の態様は、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。上記第二、第三、第四の態様において、前記含窒素複素環が5員環または6員環であることが好ましい。上記第一、第二、第三、第四の態様において、前記カルボニル含有基がアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、前記側鎖は、 α 位または β 位で主鎖に結合するに式(1)、(2)、(3)の少なくとも1種を有することが好ましい。

【0007】

【化2】



ここで、Rは含窒素5員環状複素環を表す。さらに、上記第一、第二、第三、第四の態様において、前記熱可塑性ポリマーのガラス転移点(T_g)は25°C以下であることが好ましい。また本発明は、環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーと、含窒素5員環状複素環化合物とを、前記含窒素5員環状複素環化合物が前記環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる、第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法を提供する。また、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法では、含窒素複素環化合物を環状酸無水物基を側鎖に有するポリマーである、それぞれ、ジエン部分が5mol%以下のエラストマー、EPM、EBMまたはEPDM、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムと、含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度にて反応させる。また本発明は、第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーを含有

するゴム組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を具体的に説明する。

<第一の態様>本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを側鎖に有することを特徴とする。第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に加硫(架橋、硬化)用ゴム弹性材料として公知の天然高分子または合成高分子である。このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的にたとえば天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴム、二トリルゴム、クロロプロレンゴムなどのジエン系ゴム、ブチルゴム、エチレンープロピレン系ゴム(EPDPM、EPM)、エチレンーブテンゴム(EBM)、クロロスルホ

ン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができる。また、樹脂成分を含む熱可塑性エラストマーであってもよく、たとえば水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー（SBS、SIS、SEBS）、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマーまたはポリアミド系エラストマー性ポリマーなどであってもよい。

【0009】上記のようなエラストマー性ポリマーは、液状または固体状のいずれであってもよい。またその分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性ポリマーを製造する際の利便性、および熱可塑性ポリマー加熱（脱架橋）時の流動性から液状ゴムであることが好ましい。また液状を示すような分子量であることが好ましく、たとえばイソブレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは重量平均分子量が1,000～10万であることが好ましく、1,000～5万程度が特に好ましい。一方強度を重視する場合は固体ゴムであることが特に好ましく、たとえばイソブレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは、重量平均分子量が10万～200万であることが好ましく、50万～150万が特に好ましい。

【0010】本発明の熱可塑性ポリマーは、上記のようなエラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを導入したものである。上記カルボニル含有基としては、たとえばアミド、エステル、イミドおよびカルボキシル基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては特に限定されず、たとえばカルボン酸化合物およびその誘導体などが挙げられる。カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）などが挙げられる。

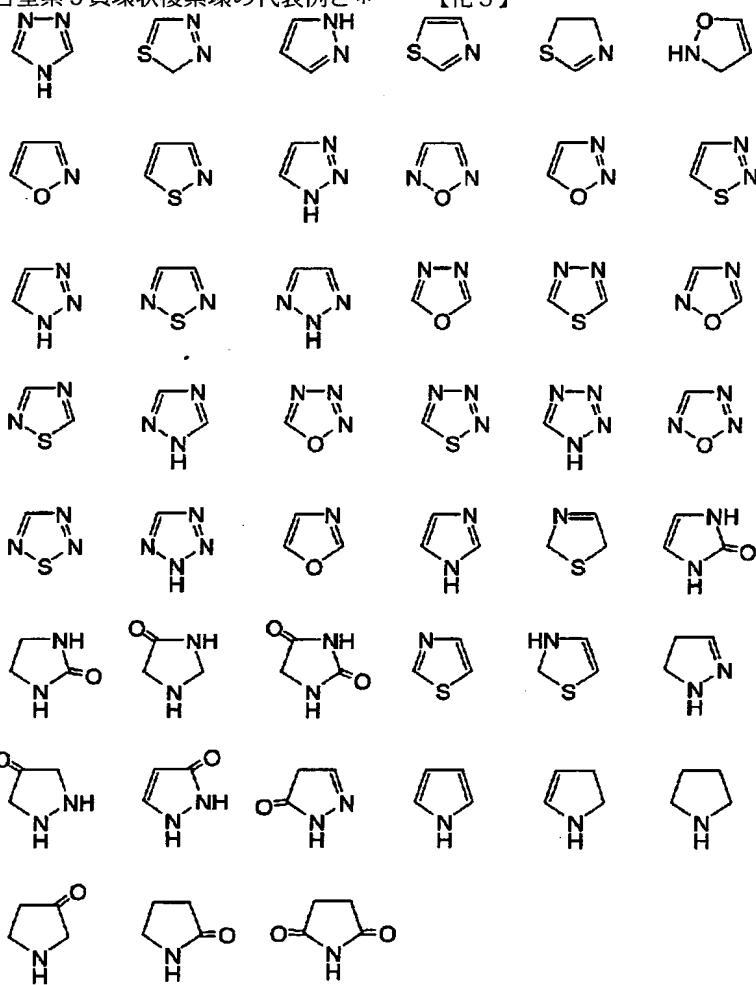
【0011】具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有カルボン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸

エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル、キノン、アントラキノン、ナフトキノンなどのケトン、グリシン、トリシン、ビシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システィン、メチオニン、プロリン、N-(p-アミノベンゾイル)-β-アラニンなどのアミノ酸、マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレルアミド、N-アセチルエタノールアミン、N,N'-ヘキサメチレンビス（アセトアミド）、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸などのアミド類、マレインイミド、スクシンイミドなどのイミド類が挙げられる。これらのうちでも、本発明のカルボニル含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物から導かれることが好ましく、特に無水マレイン酸から導かれることがより好ましい。

【0012】また、本発明の第一の態様にかかる含窒素5員環状複素環含有基は、複素環内に窒素原子を含むものであれば特に限定されず、複素環内に窒素原子以外の他のヘテロ原子、たとえば硫黄原子、酸素原子、リン原子などを有していてもよい。また上記複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、（イソ）プロポキシ基などのアルコキシ基、フッ素、ヨウ素、塩素などのハロゲン原子からなる基、シアノ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、エステル基、エーテル基、アシル基、チオエーテル基などが挙げられ、これらの組合せであってもよい。これらの置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、上記複素環は、芳香族性を有していても、有していないてもよいが、芳香族性を有していると架橋時の引張強度がより高まるので好ましい。また、上記含窒素5員環状複素環含有基は、上記含窒素5員環状複素環が主鎖と直接共有結合することにより結合していてもよいが、上記複素環と主鎖を構成するエラストマー性ポリマーとの間に結合基を有しているのが好ましく、該結合基を介して主鎖と化学的に結合（共有結合）しているのが好ましい。このような結合基としては、アミド基、メチレン基、エチレン基、エステル基などが好ましく挙げられ、これらのうちでも、アミド基が相補的な水素結合を形成するため好ましい。なお、上記含窒素5員環状複素環と、上記結合基との結合位置は特に限定されず、上記複素環と結合基とが結合していてもよく、上記複素環の有する置換基と結合基とが結合していてもよい。含窒素5員環状複素環の3、4位で結合すると、2位で結合するものが分子内で水素結合するのに対して、分子間で水素結合するので硬化物の機械的特性が高く好ましい。3位が特に好ましい。また、複素環中の窒

素原子の数は2以上が好ましく、3が特に好ましい。特には、主鎖との介在基がアミド基で窒素の数が3である含窒素5員環状複素環の3、4位で結合するのが好ましい。

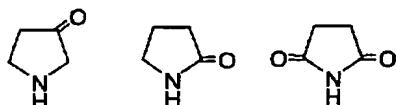
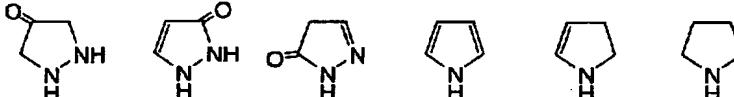
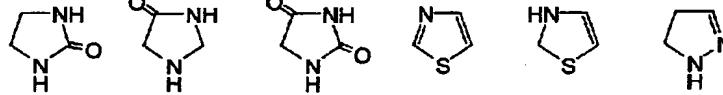
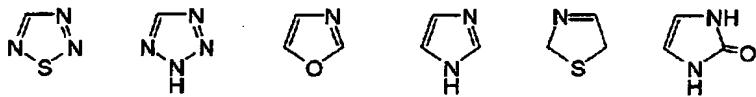
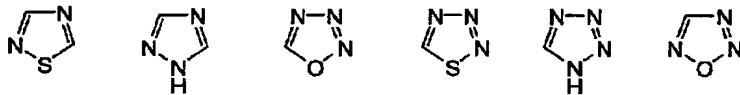
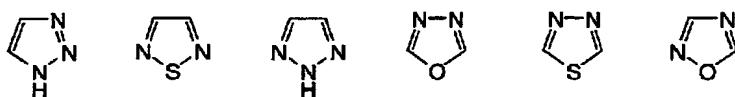
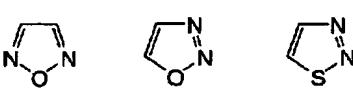
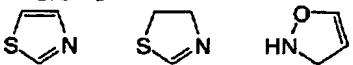
【0013】本発明の含窒素5員環状複素環の代表例と*



* しては、下記の化合物が好ましく例示される。これらは種々の置換基を有していてもよいし、水素付加あるいは脱離されたものであってもよい。

【0014】

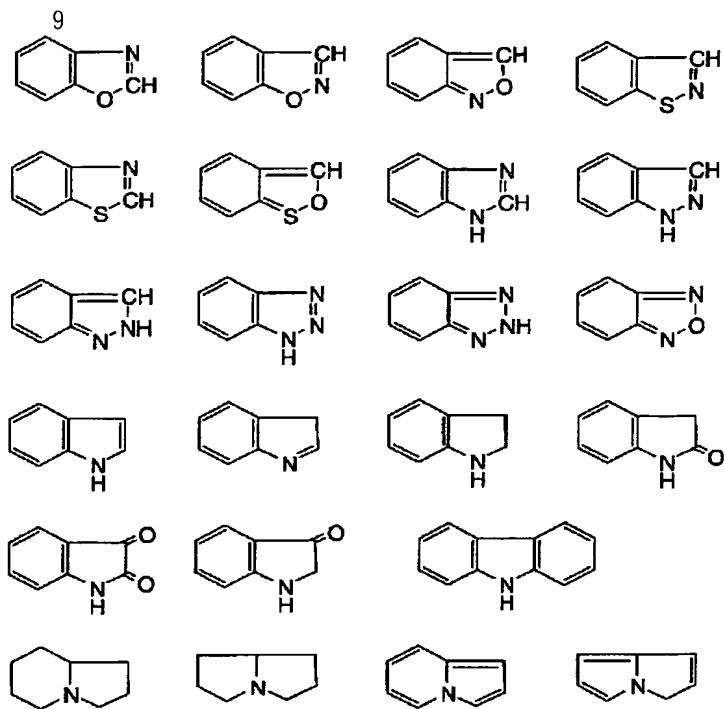
【化3】



また、上記単環複素環にベンゼン環が縮合したものや、上記単環複素環同士が縮合したものも用いることができる、たとえば下記の縮合環が挙げられる。

【0015】

【化4】



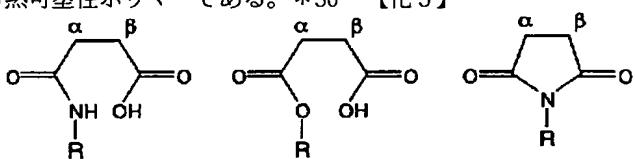
【0016】本発明の含窒素5員環状複素環含有基は、上記含窒素5員環状複素環と、主鎖を構成するエラストマー性ポリマーと共に結合しうる基とを含む、含窒素5員環状複素環化合物により導入される。このような基としては、たとえばアミノ基、水酸基、カルボキシル基、チオール基またはスルフィド基などが挙げられる。

【0017】本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、上記のようなカルボニル含有基と、含窒素5員環状含有基とを側鎖に有する熱可塑性ポリマーである。*30

*これらのは、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に共有結合しており、これらは互いに独立の側鎖として主鎖に結合していくてもよく、またカルボニル基と、含窒素5員環状含有基とを同一側鎖に分歧状に有していくてもよい。特に合成上の観点からは、同一側鎖に有していることが好ましく、たとえば下記式(1)、(2)、(3)に示す構造を有するものが挙げられる。

【0018】

【化5】



(1)

(2)

(3)

ここで、Rは含窒素5員環状複素環を表し、上記例示した5員環状複素環が挙げられる。上記式(1)～(3)に示す構造は、式中のα位またはβ位で、上記エラストマー性ポリマーと結合するのが好ましい。

【0019】これらの基で構成される側鎖部分は、主鎖部分100mol%に対して、0.1～50mol%の割合で有していることが好ましく、1～15mol%の割合で有していることがより好ましい。この割合は、主鎖部分がイソプレンゴムである場合には、イソプレンモノマー単位モル当り、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1～35mol%程度であるのが好ましい。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖の相互作用のバランスがよく、上記熱可塑性ポリマー

は、架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有したものとなる。この熱可塑性ポリマーは、120℃以上に加熱することにより三次元の架橋構造が解離し、流動性が付与される。側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。主鎖部分100mol%に対する側鎖部分の割合は、0.1mol%未満では架橋時の強度が充分でなく、50mol%を超えるとゴム弾性が失われるため好ましくない。カルボニル含有基と、含窒素5員環状含有基との割合は特に限定されないが、2:1であると相補的な相互作用を形成しやすくなるため好ましい。また、本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、常温で所望のゴム弾性を得たい場合は、そのガラス転移点が25℃以下であるのが好ましい。

【0020】本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法により合成することができる。本発明の第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーのうちでも、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成されたエラストマー性ポリマーを、含窒素5員環状複素環含有基を導入しうる化合物と反応させて、該カルボニル含有基と、該含窒素5員環状複素環含有基とを共有結合させることにより得られる。カルボニル含有基で変成されたエラストマー性ポリマーは、たとえばブタジエンゴムなどのジエン系ゴムと、無水マレイン酸あるいはメルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温あるいは加熱下で窒素雰囲気下、5時間攪拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得られる。このような変性エラストマー性ポリマーとしては、市販品を利用することもでき、たとえばLIR-403A(クラレ社製)、LIR-410A(クラレ社試作品)などの無水マレイン酸変性イソプレンゴム、LIR-410(クラレ社製)などのカルボキシル変性イソプレンゴム、クライナック110、-221、-231(ポリサー社製)などのカルボキシル変性ニトリルゴム、CPIB(日石化学社製)、HRPIB(日石化学ラボ試作品)などのカルボキシル変性ポリブテン、ニュクレル(三井デュポンポリケミカル社製)、ユカロン(三菱化学社製)などを挙げることができる。また、予めカルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを導入しうる化合物同士を結合させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。

【0021】また、カルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性ポリマーを合成する場合には、エラストマー性ポリマーの製造時に、該ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共重合モノマーとを共重合させて、上記熱可塑性ポリマーを直接製造してもよく、予め重合などにより主鎖(エラストマー性ポリマー)を形成し、次いで、上記基を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。上記の各製造方法においては、エラストマー性ポリマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトルなどの通常用いられる分析手段により確認することができる。

【0022】本発明の第一の態様では、上記のうちでも予め形成されたエラストマー性ポリマーの同一側鎖にカルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とが結合していることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有する変性エラストマー性ポリマーと、含窒素5員環状複素環化合物とを、含窒素5員環状複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合(たとえば共有結合、イオン結合)しうる温度にて反応させることにより結合させることができ

好ましい。(この反応により酸無水物は開環する。)含窒素5員環状複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度は、化合物の種類によっても異なるが、通常室温から200°C程度である。反応時間は通常3~5時間程度である。

【0023】次に、本発明の第二の態様について説明する。本発明の第二の態様は、ジエン部分が5mol1%以下のエラストマーを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol1%に対して、側鎖部分を0.1~50mol1%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。ジエン部分が5mol1%以下のエラストマーを主鎖とする本発明の第二の態様の熱可塑性ポリマーは、上記の特定の側鎖を有するので、側鎖を有しないエラストマーを硫黄加硫して得られる硬化物より機械的強度の高い熱可塑性ポリマーの架橋物を得ることができる。特に、引張強度、破断強度、破断伸びが高い。これはイソプレン等のジエン部分の含有量の多いエラストマーを主鎖とする場合に比べると向上が顕著であり、従来予想されていなかった。すなわち本発明の第二の態様は、ジエン部分が5mol1%以下のエラストマーの側鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを主鎖部分100mol1%に対して、側鎖部分を0.1~50mol1%の割合で導入して、破断強度、破断伸びを高め、ジエン部分が5mol1%以下のエラストマーに熱可逆な可塑性を付与する方法を提供する。ジエン部分が5mol1%以下のエラストマーの代表例として以下にエチレン-プロピレン共重合体(EPM)、エチレン-ブテン共重合体(EBM)またはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)を主鎖とする場合、あるいは、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムを主鎖とする場合を挙げて説明するが、本発明の第二の態様のエラストマーは、これらの主鎖に限定されるものではない。例えば、これら以外に、アクリルゴム、多流化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムが挙げられる。以下に本発明の第二の態様の例示として第三、第四の態様を説明する。本発明の第二の態様の具体的説明は、以下の第三、第四の態様で説明することと同様である。

【0024】本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、エチレン-プロピレン共重合体(EPM)、エチレン-ブテン共重合体(EBM)またはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)を主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有することを特徴とする。ジエンとしては、一般にジクロベントジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエンなどが用いられる。また、プロピレンの他に1-ブテンが用いられる場合もある。EPMまたはEPDMを主鎖とすると、第一の態様で挙げた他のポリマーを用いる場合と比べて架橋時の引張強度がより高くなる。EPMおよびEPDMは液状でも固体状でもよく、その分子量は特に限定されないが、固体状である方

が高物性であるため好ましい。EPM、EPDMとしては、重量平均分子量が1,000~2,000,000、好ましくは100,000~1,000,000程度であることが好ましい。

【0025】本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、上記EPM、EBM、またはEPDMにより構成される主鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に導入したものである。すなわち本発明の第三の態様は、EPM、EBMまたはEPDMにより構成されるポリマーの側鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で導入して、破断強度、破断伸びを高め、EPM、EBMまたはEPDMに熱可逆な可塑性を付与する方法を提供する。第三の態様にかかるカルボニル含有基は、第一の態様で例示されるものと同じものを用いることができ、該カルボニル基を導入しうる化合物、およびこれら的好ましい例についても同様である。また本発明の第三の態様では、上記主鎖骨格とすることにより、上記含窒素複素環含有基に含まれる含窒素複素環は、5員環状に限らなくても、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の強度は充分に高く、3~8の多員環や縮合環などを広く用いることができる。

【0026】第三の態様で用いられる含窒素複素環は、5員環のみではなく複素環内に窒素原子を含むものであれば特に限定されず、複素環内に、硫黄原子、酸素原子、リン原子などの窒素原子以外の他のヘテロ原子を含んでいてもよい。たとえば、第一の態様で例示した含窒素5員環状複素環や、含窒素6員環状複素環、ピロロリン、ピロリドン、オキシンドール(2-オキシンドール)、インドキシリ(3-オキシンドール)、ジオキシンドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、 β -イソインジゴ、モノポルフィリン、ジポルフィリン、トリポルフィリン、アザポルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロポルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリ、インドール、インドリン、オキシリンドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール類、チアゾール類、イソオキサゾール類、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、ブテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナン

トリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシン等が挙げられる。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。また、上記複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基などのアルコキシ基、フッ素、ヨウ素、塩素などのハロゲン原子からなる基、シアノ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、エステル基、エーテル基、アシル基、チオエーテル基などが挙げられ、これらの組合せであってもよい。これらの置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、上記複素環は、芳香族性を有していても、有していないほうが好ましい。含窒素5員環状複素環を用いると、強固な水素結合を発現する利点がある。また本発明の第三の態様にかかる含窒素複素環含有基は、上記複素環が主鎖と直接結合していてもよいが、上記複素環と主鎖を構成するEPM、EBMまたはEPDMとの間に結合基を有しているのが好ましい。結合基としては、第一の態様で例示したものが好ましく、アミド基、メチレン基、エチレン基、エステル基などが挙げられ、これらのうちでもアミド基が相補的な水素結合を形成するため特に好ましい。なお、第一の態様と同様に、上記複素環と上記結合基との結合位置は特に限定されず、上記複素環と結合基とが結合していてもよく、上記複素環の有する置換基と結合基とが結合していてもよい。

【0027】上記含窒素複素環含有基は、含窒素複素環と、主鎖を構成するEPM、EBMまたはEPDMと共に結合しうる基とを含む、含窒素複素環化合物により導入される。主鎖を構成するエラストマー性ポリマーと共に結合しうる基としては、たとえばアミノ基、水酸基、カルボキシル基、チオール基またはスルフィド基などが挙げられる。上記含窒素複素環は上記例示した含窒素5員環状複素環であることが、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の引張強度が特に高いため好ましい。含窒素5員環状複素環の3、4位で結合すると、2位で結合するものが分子内で水素結合するのに対して、分子間で水素結合するので硬化物の機械的特性が高く好ましい。3位が特に好ましい。また、複素環中の窒素原子の数は2以上が好ましく、3が特に好ましい。特には、主鎖との介在基がアミド基で窒素の数が3である含窒素5員環状複素環の3、4位で結合するのが好ましい。

【0028】また本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを、それぞれ独立の側鎖として主鎖に結合していてもよく、また同一側鎖内に分岐状に有してもよい。第三の態様においても、同一側鎖内に有していることが容易に合

成できるため好ましく、特に、第一の態様で示したように、上記式（1）、（2）、（3）に示す構造を有していることが好ましい。ここで、Rは含窒素複素環を表し、上記で例示した含窒素複素環が好ましく挙げられ、これらのうちでも、5員環状の含窒素複素環であると、強度特性に特に優れているためより好ましい。結合部位は α 位または β 位が好ましい。

【0029】かかる構成を有する本発明の第三の態様の熱可塑性ポリマーにおいて、カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基とからなる側鎖部分（moiety）は、EPMまたはEPDMからなる主鎖部分100mol%に対し、0.1～50mol%、好ましくは1～20mol%の割合で有している。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖による相互作用のバランスに優れ、架橋構造が非常に安定であるとともに、ゴム弾性を有する熱可塑性エラストマーが得られる。この熱可塑性ポリマーは、120℃以上に加熱することにより架橋構造が崩壊し、流動性が付与される。主鎖部分100mol%に対する側鎖部分の割合が、0.1重量部未満では架橋時の引張強度が充分でなく、50mol%を超えるとゴム弾性が失われるため好ましくない。上記カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基との割合は、特に限定されないが、2：1であると相補的水素結合の観点から好ましい。また、本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーにおいても、所望のゴム弾性を得るために、ガラス転移点（Tg）は25℃以下であることが好ましい。

【0030】本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定ではなく、第一の態様で示した方法と同様にして合成することができる。すなわち、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成されたEPM、EBMまたはEPDMを、含窒素複素環含有基を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。ここで、カルボニル含有基で変成されたEPM、EBMまたはEPDMは、第一の態様と同様にメルカプト酢酸を含むトルエン溶液と反応させることにより得られる。また、変性EPM、EBMまたはEPDMとしては、市販品を利用することもでき、たとえば、三井化学社製のタフマーMP0610、MP0620などが挙げられる。また、予めカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを導入しうる化合物同士を結合させた後にEPM、EBMまたはEPDMと結合させることもできる。また、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性ポリマーを合成する場合にも、第一の態様と同様にして製造することができる。

【0031】本発明の第三の態様においても、EPM、EBMまたはEPDMの同一側鎖内にカルボニル含有基と含窒素複素環含有基とが結合していることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有するEPMまたはEP

Mと、含窒素複素環化合物とを、含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度にて反応させることにより結合させることができが好ましい。含窒素複素環化合物が環状酸無水物基と化学結合しうる温度は、通常室温から150℃程度であり、反応時間は通常3～5時間程度である。

【0032】次に、本発明の第四の態様について説明する。本発明の第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを主鎖とし、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを側鎖に有し、主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1～50mol%の割合で有する熱可塑性ポリマーである。ブチルゴムは、イソブチレンと少量のイソプレンとの共重合体であり、ハロゲン化ブチルゴムは、ブチルゴムのイソプレン部分をハロゲン化したものであり、塩素化ブチルゴムと臭素化ブチルゴムとが市販されている。また特殊なブチルゴムとして部分架橋されたブチルゴム、液状のブチルゴム、星型分岐の高分子量体を含有するブチルゴム等があり、本発明の第三の態様に用いるブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムはいずれのブチルゴムを用いることでもできる。ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムは液状でも固体状でもよく、その分子量は特に限定されないが、固体状である方が高物性であるため好ましい。重量平均分子量が1,000～2,000,000、好ましくは100,000～1,000,000程度であることが好ましい。

【0033】第四の態様で用いられるカルボニル含有基と、含窒素複素環は、すでに第二の態様で説明したものと同様である。また、第三の態様と同様に、側鎖の構造は、第一、第二の態様で示した式（1）、（2）、（3）に示す構造を有していることが好ましい。さらに、含窒素複素環は特に5員環状複素環であることが、得られる熱可塑性ポリマーの架橋時の引張強度が特に高いため好ましい。また、含窒素5員環状複素環の3、4位で結合すると、2位で結合するものが分子内で水素結合するのに対して、分子間で水素結合するので硬化物の機械的特性が高く好ましい。3位が特に好ましい。また、複素環中の窒素原子の数は2以上が好ましく、3が特に好ましい。特には、主鎖との介在基がアミド基で窒素の数が3である含窒素5員環状複素環の3、4位で結合するのが好ましい。

【0034】本発明の第四の態様の熱可塑性ポリマーにおいて、カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基とからなる側鎖部分（moiety）は、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムからなる主鎖部分100mol%に対し、0.1～50mol%、好ましくは1～20mol%の割合で有する。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖による相互作用のバランスに優れ、架橋構造が非常に安定であるとともに、本発明に用いられる側鎖を有しない加硫したブチルゴムまたはハロ

ゲン化ブチルゴムより高い破断強度、破断伸びを示す熱可塑性ポリマーが得られる。すなわち本発明の第四の態様は、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムの側鎖に、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを主鎖部分100mol%に対して、側鎖部分を0.1~50mol%の割合で導入して、破断強度、破断伸びを高め、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムに熱可逆な可塑性を付与する方法を提供する。この熱可塑性ポリマーは、120°C以上に加熱することにより架橋構造が崩壊し、流動性が付与される。主鎖部分100mol%に対する側鎖部分の割合が、0.1mol%未満では架橋時の強度が充分でなく、50mol%を超えるとゴム弾性が失われため好ましくない。上記カルボニル含有基と、含窒素複素環含有基との割合は、特に限定されないが、2:1であると相補的水素結合の観点から好ましい。また、本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーにおいても、所望のゴム弾性を得るために、ガラス転移点(Tg)は25°C以下であることが好ましい。

【0035】本発明の第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーの製造方法は特に限定ではなく、第二の態様で示した方法と同様にして合成することができる。すなわち、カルボニル含有基と含窒素複素環含有基とを同一側鎖に有するものは、たとえばカルボニル含有基で変成されたブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを、含窒素複素環含有基を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。また、その他の製造方法も第二、第三の態様で説明したことと同様に用いることができる。

【0036】以上のようにして得られる第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、側鎖にカルボニル基と含窒素複素環含有基とを含むことにより、一度架橋させると、再成形できなかった主鎖成分であるエラストマー性ポリマーにリサイクル性を付与することができる。これらの基は、分子間あるいは分子内で相互作用することができ、この分子間相互作用により三次元の架橋構造を形成することができる。120°C以下では、その架橋構造は極めて安定に保持され、またゴム弾性を有している。ところが、120°C以上に昇温すると、架橋構造が解離し、流動性を示すようになる。これは、分子運動が活発なため、水素結合部位が崩壊し架橋構造を保持できなくなるためであると考えられる。このように本発明の熱可塑性ポリマーは熱可塑性を有しており、架橋時の引張強度は、含窒素複素環含有基が5員環状であると特に高い。また含窒素複素環含有基が5員環状でなくても、主鎖としてEPM、EBMまたはEPDMを用いる場合には、同様に高い引張強度を有する熱可塑性ポリマーが得られ、主鎖にブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用いる場合には、破断強度、破断伸びが、特定の側鎖を有しないブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムの加硫物より高い。以上のように、本発明の第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマ

ーは、架橋構造が非常に安定であるとともに、ゴム弾性を有している。上記熱可塑性ポリマーは、120°C以上に昇温することにより軟化した後も、成形性や引張物性などの物性は低下せず、再成形後の強度も保持されるため、リサイクル性に非常に優れている。

【0037】このような特性を有する本発明の第一、第二、第三、第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーは、たとえばゴム弾性を活用して種々の加硫ゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤に含まれると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。特に自動車周り、たとえば、タイヤのトレッド、カーカス；外装のラジエータグリル、サイドモール、ガニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロバー（エアダム、spoiler）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト）、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等の内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエターホース、ブレーキホース；クランクシャフトシール、バルブシステムシール、ヘッドカバーガスケット、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシール等の潤滑油系部品；燃料ホース、エミッショングントロールホース、インレットフィラーホース、タイヤフラム類等の燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウント等の防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類；A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品；ウインドシールドシーラー、ビニルプラスチカルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラー等のシーラー類；等に好適に用いることができる。またゴムの改質剤として、たとえば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。

【0038】また本発明の熱可塑性ポリマーは、カーボンブラックと混合して組成物として用いることもできる。カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましく、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、10~70重量部、好ましくは20~60重量部、より好ましくは30~50重量部含んでいるのがよい。

【0039】また本発明の目的を損わない範囲で、シリ

力等の他の補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料などを添加することもできる。他の補強剤としては、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレーなどが挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、20～80重量部、より好ましくは30～60重量部添加するのがよい。老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部添加するのがよい。酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部添加するのがよい。顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料などが挙げられ、熱可塑性ポリマー100重量部に対して、0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部添加するのがよい。

【0040】本発明の熱可塑性ポリマーは自己架橋することができるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤などを併用することもできる。加硫剤としては、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどのイオウ系加硫剤や、亜鉛華、酸化マグネシウム、リサージ、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、メチリンジアニリンなどが挙げられる。加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛などが挙げられる。

加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルゲアニジン等のゲアニジン系；ジベンゾチアジルジサルファイド(DM)等のチアゾール系；シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアマイド等のスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることができる。

10 【0041】本発明の熱可塑性ポリマーを含む組成物は、カーボンブラック等を含むことにより、引張強度、引裂き強度、曲げ強度がさらに向上し、特にタイヤ、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防眩材などの用途に好適に使用できる。

【0042】

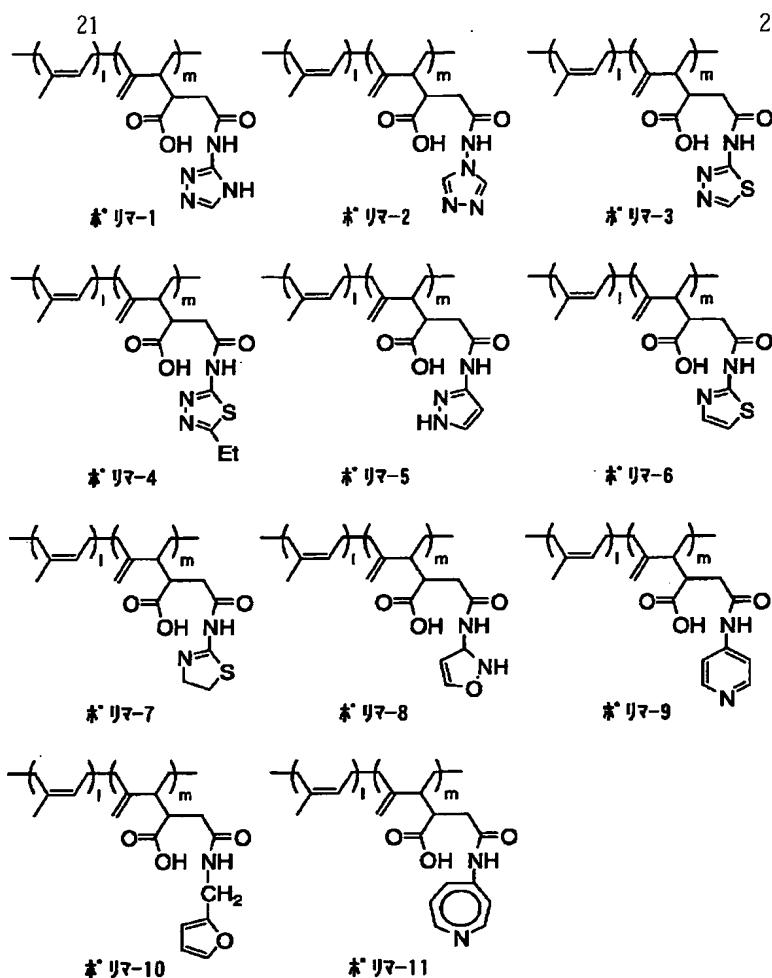
【実施例】次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20 <第一の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成>市販の無水マレイン酸変性イソプレンゴム(変性率2.7mol%、LIR-410A、クラレ社製)12.73g(6.55mmol)に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール0.551g(6.55mmol)を加え、150℃で4時間加熱攪拌した。

【0043】均一溶液になったことを確認した後、一晩放置することによりゲル状の反応物を得た。反応物はNMR、IRにより、下記構造の熱可塑性ポリマー1であることを確認した。以下、対応する合窒素複素環含有化合物を、同じ割合で用いて、熱可塑性ポリマー2～8を合成した。また、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴムと4-アミノピリジンとを同じ割合で反応させて、熱可塑性ポリマー9を得た。さらに、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴムと、フランと同じ割合で反応させて、熱可塑性ポリマー10を得た。得られた熱可塑性ポリマー1～10の模式的な構造は、下記に示すとおりである。

【0044】

【化6】



ここで、 $1 : m \approx 358 : 10$ である。

【0045】実施例1～8

得られた熱可塑性ポリマー1～8について、JIS A硬度を測定し、120℃加熱時の状態を観察した。結果を第1表に示す。

【0046】比較例1

得られた熱可塑性ポリマー9について、実施例と同様にしてJIS A硬度および120℃加熱時の状態を観察*

第1表

* した。

30 比較例2

得られた熱可塑性ポリマー10について、実施例と同様にしてJIS A硬度および120℃加熱時の状態を観察した。

【0047】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱可塑性ポリマー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
JIS A 硬度	54	52	45	47	50	47	45	52	34	液状	12
120℃加熱時の状態	液状										

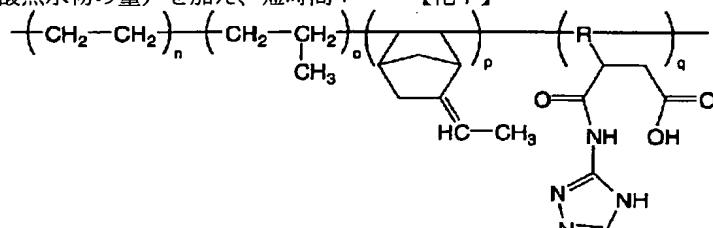
【0048】第1表からわかるように、本発明の5員環の含窒素複素環含有基を有する実施例の化合物は、6員環のピリジル基を有する場合、または窒素を有しない

フラン環の場合、7員環の場合と比べて、JIS A硬度が著しく高いことがわかる。また、含窒素複素環の2位で結合しているポリマー3、4、6、7より他の3、

4位で結合しているポリマーの効果が高い。

【0049】<第三の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成>120℃に加熱した加圧ニーダーに無水マレイン酸変性EPDM(変性率0.8mol%、無水マレイン酸導入量6.63g、DSM社試作品)301.2g

(0.0676mol:酸無水物の量)を加え、短時間*



ポリマー-12

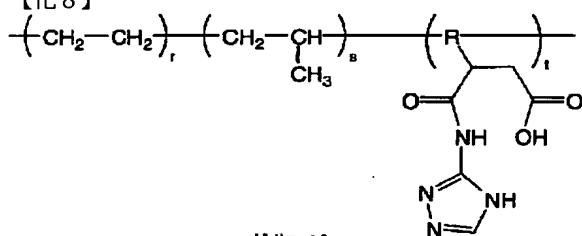
(ここで、 $n+o+p : q = 99.2 : 0.8$

R=炭素数1~12の炭化水素基)

【0051】同様にして、本発明の第三の態様にかかる熱可塑性ポリマー-13を合成した。150℃に加熱した加圧ニーダーに無水マレイン酸変性EPM(変性率0.2mol%、無水マレイン酸導入量1.50g、タフマ-M0610、三井化学社製、)300.0g(0.0153mol:酸無水物の量)を加え、短時間の素練りの後、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール1.29g(0.0153mol)を加え、20分間混合を行った。IR分析を行うことにより、トリアゾール環の導入されたポリマー-13であることを確認した。

【0052】

【化8】



ポリマー-13

(ここで、 $r+s : t = 99.8 : 0.2$

R=炭素数1~12の炭化水素基)

【0053】実施例9

得られた熱可塑性ポリマー-12について、上記と同様にして平板サンプルを作製し、試験を行い結果を第2表に示した。なお、実施例、比較例の評価試験は以下の条件で行った。

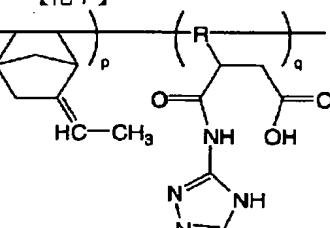
【0054】1. 引張試験

150℃に25分間熱プレスし、2mm厚さのシートを作製した。シートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、JIS K 6251に準拠して、引張速度500mm/分にて引張試験を行った。50%モジュラス(M_{50})、100%モジュラス(M_{100})、200%モジュラス(M_{200})、300%モジュラス(M_{300})、40

*の素練りの後、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール5.68g(0.0676mol)を加え、20分間混合を行った。IR分析を行うことにより、トリアゾール環の導入されたポリマー-12であることを確認した。

【0050】

【化7】



0%モジュラス(M_{400})、破断強度(T_b)、破断伸び(E_b)、破断エネルギー(ENG)を室温にて測定した。

2. 繰り返し成形試験

直径2.8mm、高さ1.2mmの円筒形状のモールドにて160℃、20分でプレス成形した後、サンプルを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目ない一体化したサンプルが作製できるかどうかで評価した。また5回繰り返し成形後にも同様にサンプルを作製して上記引張試験を行い、初期の値と比較した。

3. 硬度試験

150℃にて5分間熱プレスし2mm厚さのシートを作製後、シートを重ね合わせて150℃×30分熱プレスし、リュブケサンプルを作製した。JIS A型硬度計を使用して、硬度を室温で測定した。JIS K 6253に準ずる。

4. 高温引張試験

150℃にて5分間熱プレスし、2mm厚さのシートを作製した。作製したシートを、ダンベル3号で打ち抜き、引張速度500mm/分にて引張試験を行った。破断強度(T_b)・破断伸び(E_b)を100℃恒温槽内にて測定した。JIS K 6251に準ずる。

5. 圧縮永久歪み(C-set)

150℃にて5分間熱プレスし2mm厚さのシートを作製後、シートを重ね合わせて150℃×30分熱プレスし、リュブケサンプルを作製した。リュブケサンプルを、専用治具で25%圧縮し、70℃×22H放置した後の圧縮永久歪みを測定した。JIS K 6262に準ずる。

6. 流出開始温度

高化式フローテスターを使用し、昇温法にて流出開始温度を測定した。ダイの直径は1mm、長さは10mmであった。サンプル量は2gとし、荷重は100kgf、昇温速度は5℃/分とした。

7. メルトフローレート(M.F.R)

メルトイソインデクサーにより測定した。ダイ直径は2.0

9.5 mm、ダイ長さは8 mmとした。測定温度は230 °C、サンプル量は5 g、余熱時間は6分、荷重は10 kgfの条件にて行った。

【0055】実施例10

熱可塑性ポリマー12(100重量部)に、カーボンブラック(N330、東海カーボン社製)50重量部を加え、バンパリーミキサーにより、160 °Cにて、充分に均一になるまで混練した。得られた組成物について、実施例9と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

【0056】実施例11

熱可塑性ポリマー12に代えて、熱可塑性ポリマー13を用いたことを除いては、実施例9と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

【0057】比較例3

熱可塑性ポリマー12に代えて、EPDM(KELTA N312、DSM社製)を未変性で用い、第2表に示す量比で、亜鉛華3号(正同化学社製)、ステアリン酸*

第2表

(重量部)

	実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	比較例4
熱可塑性ポリマー12 EPDM	100	100	100	100	100
熱可塑性ポリマー13 カーボンブラック 亜鉛華 ステアリン酸 イオウ 促進剤TS 促進剤M		50		5 1 1.5 1 0.5	50 1 1.5 1 0.5
①引張試験(初期)					
M ₅₀ (MPa)	0.6	2.8	0.5	0.7	3.1
M ₁₀₀ (MPa)	0.9	5.0	0.8	1.0	5.6
M ₂₀₀ (MPa)	1.2	11.5	1.0	1.5	12.3
M ₃₀₀ (MPa)	1.6	17.2	1.5	—	18.9
M ₄₀₀ (MPa)	2.1	—	2.0	—	—
T _b (MPa)	2.9	19.6	3.0	2.1	20.7
E _b (%)	594	340	610	283	320
ENG(MPa)	9	30	8	3	32
②繰り返し成形試験	6回以上	6回以上	6回以上	×	×
③引張試験(再成形後)					
M ₅₀ (MPa)	0.7	2.9	0.5	—	—
M ₁₀₀ (MPa)	1.0	5.2	0.9	—	—
M ₂₀₀ (MPa)	1.3	11.7	1.1	—	—
M ₃₀₀ (MPa)	1.7	16.8	1.6	—	—
M ₄₀₀ (MPa)	2.0	—	2.1	—	—
T _b (MPa)	3.0	20.1	2.9	—	—
E _b (%)	590	345	600	—	—
ENG(MPa)	9	31	8	—	—

【0060】実施例12～17および比較例5～10
実施例8～11と同様に第3表に示す構成で130 °C～200 °Cでニーダーで30分程度混合し、実施例12～17の熱可塑性ポリマーを合成し、実施例8～11と同

*(ビーズステアリン酸、日本油脂社製)、イオウ(粉末イオウ、軽井沢精錬所製)、促進剤としてノクセラ-TS(テトラメチルチウラムモノスルフィド)、ノクセラ-M(2-メルカプトベンゾチアゾール、以上、大内新興化学社製)を混合し、バンパリーミキサーで混練して、均一な組成物を得た。得られた組成物について、実施例9と同様にして引張強度、および繰り返し成形性を評価した。

【0058】比較例4

10 カーボンブラック50重量部を加えたことを除いては、比較例3と同様にして組成物を得、引張強度を測定した。結果を合わせて第2表に示す。なお、第2表、第3表中、「～回以上」とは、～回成形を繰り返しても物性変化がなかったことを表し、さらに再成形を繰り返すことも可能である。また「×」は、再成形できなかったことを表す。

【0059】

【表2】

第2表

(重量部)

* 第2表

三井化学タフマー種

MH 7020 : エチレン／ブテン系、密度0.872、無水マレイン酸導入率は不明だが低い

MH 5020 : エチレン／ブテン系、密度0.866、無水マレイン酸導入率は不明だが低い

TX-1032 : エチレン／ブテン系、密度0.87

4、無水マレイン酸導入率は不明だが高い

TX-1024 : エチレン／プロピレン系、密度0.8*

第3表

* 70、無水マレイン酸導入率は不明だが低い

TX-1023 : エチレン／プロピレン系、密度0.870、無水マレイン酸導入率は不明だが高い

TX-1031 : エチレン／プロピレン系、密度0.874、無水マレイン酸導入率は不明だが高い

【0061】

【表3】

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
MH 7020	100						100					
MH 5020		100					100					
TX-1032			100					100				
TX-1024				100					100			
TX-1023					100					100		
TX-1031						100					100	
アミノトリアゾール												100
硬度	65.4	47.8	53.0	65.4	73.8	55.0	69.4	60.0	53.0	74.4	74.4	69.4
M100 (MPa)	2.12	1.66	2.26	1.79	1.97	1.85	2.29	1.89	2.72	1.83	2.18	2.07
M300 (MPa)	2.82	2.98	2.87	2.14	2.54	2.06	3.17	2.06	4.3	2.07	3.15	2.81
TB (MPa)	6.32	3.92	6.93	5.07	7.87	4.22	8.84	5.74	7.34	4.21	7.53	4.39
EB (%)	983.1	901.0	916.7	951.9	857.4	865.0	930.0	996.7	826.7	872.5	802.1	713.3
高温TB (MPa)	0.29	0.44	0.40	0.26	0.58	0.38	0.52	0.65	0.71	0.32	0.77	0.57
高温EB (%)	170.0	230.0	90.0	140.0	130.0	160.0	220.0	200.0	130.0	80.0	230.0	140.0
C-Set (%)	103.7	100.2	102.4	102.4	89.2	105.4	91.0	82.6	83.7	91.7	76.3	87.6
流出開始温度(℃)	111.6	127.5	105.2	100.9	133.6	102.5	139.8	174.6	180.6	118.9	161.3	154.3
M.F.R. (g/10min)	13.1	10	6.6	23.4	4.6	23.6	0.8	0.2	0.1	2.7	0.0	0.5

【0062】〈第四の態様にかかる熱可塑性ポリマーの合成〉

(実施例18) 80℃に加熱した加圧ニーダーに、臭素化ブチルゴム(プロモブチル×2、Bayer Polysar B.N.V製)350.0g(6.07mol;ブチルユニット)を入れ、短時間の練り後、N-(1,3ジメチルブチル)-N'-(フェニル-p-フェニレンジアミン3.5g(1.0phr)、無水マレイン酸35.1g(0.358mol)ならびにキシレン38.0g(0.358mol)を加え、10分間混合した。一旦、この混合物を取り出し、加圧ニーダーを190℃に設定した。取り出した混合物をニーダーに入れて40分間混練した。得られたゴムの一部をトルエンに溶解し、再沈殿操作を行うことにより精製した。精製品を用いて、IR分析ならびに¹H-NMR分析を行うことによ

り、酸無水物骨格の導入が確認され、その導入率は2.0mol%であった。この無水マレイン化ブチルゴム357.7g(0.113mol;酸無水物の量)、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール9.51g(0.113mol)ならびにN-(1,3ジメチルブチル)-N'-(フェニル-p-フェニレンジアミン3.54g(1.0phr)を、温度を100℃に設定した加圧ニーダー中で、20分間混練した。IR分析を行うことにより、トリアゾール環の導入を確認した。

(比較例11) 実施例18で用いた臭素化ブチルゴムを160℃×20分の条件で硫黄加硫し、実施例18の熱可逆ポリマーと引張特性を比較し第4表に示した。

【0063】

【表4】

29
第4表

	比較例11*	実施例19
臭素化ブチルゴム ¹⁾	100	
熱可逆ブチルゴム ²⁾		100
ステアリン酸 ³⁾	1	
亜鉛華 ⁴⁾	5	
加硫促進剤(DM) ⁵⁾	1.25	
硫黄 ⁶⁾	0.5	
引張特性	M50(MPa)	0.3
	M100(MPa)	0.4
	M200(MPa)	0.5
	M300(MPa)	0.6
	M400(MPa)	0.7
	T B(MPa)	4.27
	E B(%)	879.2
繰返し成形試験	×	3回以上

* 加硫条件 160°C × 20分

【0064】第4表に示すように、酸無水物骨格を有するブチルゴムに3-アミノ1, 2, 4-トリアゾールを担持させたポリマーが熱可逆性を示し、さらにそのポリマーは、加硫したブチルゴム以上の機械的強度を示した。特に200%伸び以上のモデュラス、破断強度、破断伸の向上が著しい。

【0065】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、リサイクル性を有さないエラストマー性ポリマーに、カ*

* ルボニル含有基と含窒素5員環状複素環含有基とを側鎖に導入することにより、温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返し行っても、物性が低下せず優れたりサイクル性を付与することができる。また、常温ではその架橋構造は極めて安定であり、非常に高い引張強度を有している。特にエラストマー性ポリマーとして、ジエン部分が5mol%以下の例えば、EPM、EBMまたはEPDM、ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用いれば、その効果が高い。

フロントページの続き

(72)発明者 川面 哲司
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
(72)発明者 井川 勝弘
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4J002 AC00W AC11X AC12X BB20X
BB28X FD010 GJ02 GM00
GN00 GN01
4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA06P
AB02P AK32Q AK32R AK32S
AR00R AS02P AS02Q AS03P
AS03Q AS11R AU21R BA34H
BC53H BC55H BC66H BC73H
BC80H BC83H CA01 CA04
CA05 HA00 HA11 HA61 HC30
HC63 HG31 HG32 JA28 JA29